



HAL
open science

Précipitation d'oxalates de lanthanides et d'actinides influence de la présence d'additif sur la structure et la microstructure

B. Haidon

► **To cite this version:**

B. Haidon. Précipitation d'oxalates de lanthanides et d'actinides influence de la présence d'additif sur la structure et la microstructure. Journées scientifiques de Marcoule (JSM), Jun 2015, Bagnols sur Cèze, France. cea-02489538

HAL Id: cea-02489538

<https://cea.hal.science/cea-02489538>

Submitted on 24 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRECIPITATION D'OXALATES DE LANTHANIDES ET D'ACTINIDES : INFLUENCE DE LA PRESENCE D'ADDITIF SUR LA STRUCTURE ET LA MICROSTRUCTURE

Nom, Prénom : HAIDON Blaise

Responsable CEA : Bénédicte Arab-Chapelet

Directeur universitaire : Murielle Rivenet (UCCS)

Laboratoire d'accueil : LCAR / UCCS (Lille)

Date de début de thèse : 01/09/2014

Contrat : CEA

Organisme co-financeur : /

Université d'inscription : Université de Lille1

Ecole doctorale : ED SMRE

Master : Chimie Energie Environnement, Lille 1

I. Contexte de l'étude

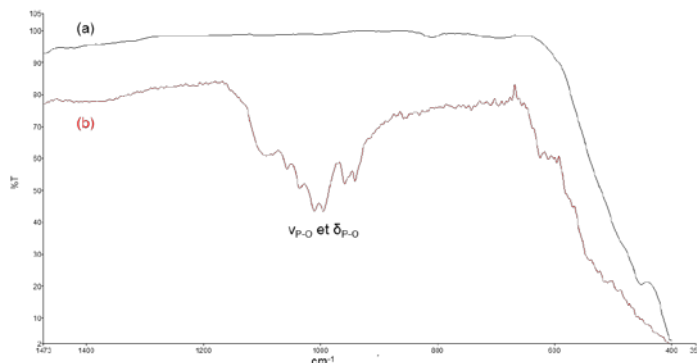
Une partie des recherches actuelles sur les systèmes nucléaires du futur est axée sur le recyclage des actinides contenus dans le combustible utilisé dans le but de produire de nouveaux combustibles ou des cibles de transmutation. Pour ce faire, après des étapes de dissolution-séparation-purification des éléments du combustible utilisé, la production d'oxydes d'actinides peut être envisagée *via* une étape dite de conversion. Parmi les différents procédés envisagés, la conversion oxalique consiste en une précipitation des actinides présents en solution nitrique sous forme d'oxalates suivie d'une calcination en oxyde. La transformation de l'oxalate en oxyde étant pseudomorphique [1], le contrôle de la microstructure de l'oxyde peut être mené dès la précipitation de l'oxalate. L'objectif de l'étude consiste donc à orienter la morphologie du précurseur précipité afin de pouvoir contrôler les propriétés microstructurales de l'oxyde final. Du fait de la forte radioactivité des actinides, les études préliminaires portent sur le néodyme, utilisé comme analogue non radioactif du plutonium(III).

II. Etat de l'art

A température ambiante, sans condition particulière, un oxalate de néodyme de formule $Nd_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6, 4H_2O$ est obtenu. Celui-ci cristallise avec une structure bidimensionnelle, dans le système monoclinique $P2_1/c$, sous la forme de baguettes de 3 à 8 μm de long [2]. L'influence de la présence d'additifs sur la morphologie obtenue lors de la précipitation a été mise en évidence par des études récentes menées sur les oxalates de néodyme en présence de glycérol ou encore d'acide nitrilotriméthylphosphonique (NTMP) [3]. A température ambiante, la présence de glycérol dans le milieu de précipitation d'un oxalate de néodyme entraîne l'insertion du glycérol dans la structure de l'oxalate et l'obtention de particules en forme de coussins [3]. L'ajout de NTMP ($Nd/NTMP = 2/1$) à une solution de néodyme avant précipitation oxalique modifie la structure du précipité avec l'apparition d'un hydrate supérieur de formule $Nd_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6, 12H_2O$, de structure tridimensionnelle, rhomboédrique de groupe d'espace $R-3$ [4]. De plus une modification morphologique est obtenue avec l'observation d'agglomérats de particules sphériques, de 4 à 10 μm de diamètre [3] (fig 2b). Ces transformations morphologiques ont été transposées avec succès au système d'intérêt plutonium (III) [3].

III. Limites des systèmes précédents

La faisabilité d'une modulation morphologique des oxalates précipités *via* l'ajout d'additifs a donc été démontrée. Cependant, les conditions utilisées lors de ces travaux apparaissent incompatibles avec un procédé industriel. En effet, les quantités de glycérol utilisées sont importantes et entraînent une modification de solvant non transposable à l'échelle industrielle. Avec le NTMP, la formation initiale d'un complexe oxalato-phosphonate entraîne une persistance du phosphore dans l'oxalate et dans l'oxyde (fig 1). Cette persistance du phosphore dans l'oxyde final est incompatible avec la pureté requise pour les applications industrielles. L'utilisation de ces additifs étant



inévitable à l'échelle industrielle il est nécessaire de chercher d'autres additifs capables de moduler la morphologie et compatibles avec un procédé industriel.

Fig 1 : Spectres InfraRouge de (a) l'oxyde de référence (b) l'oxyde obtenu par calcination d'un oxalate précipité en présence de NTMP

IV. Stratégie de choix des additifs

Les résultats obtenus ont montré que l'effet d'additifs sur la morphologie provient de la compétition entre les effets complexants sur le néodyme de l'additif et de l'acide oxalique. Des molécules présentant des sites électrodonneurs, donc capables de complexer le cation, sont recherchées. Cependant, le choix des additifs est contraint par le procédé : utilisation en milieu acide nitrique et sous irradiation. L'additif doit également être « CHON » afin d'assurer son caractère labile et donc sa disparition lors de la calcination. A partir de ces critères, certains additifs ont été sélectionnés : l'acide nitrilotriacétique (NTA), équivalent « CHON » du NTMP, ainsi que des molécules utilisées dans le cycle du combustible (TEDGA, Acide AcétoHydroxamique, dérivés de pyrrolidones), pour lesquelles la résistance au milieu nitrique et à l'irradiation est déjà démontrée. D'autres additifs, notamment apparentés aux acides aminés, sont envisagés mais il faut s'assurer de leur efficacité en milieu acide.

V. Premiers résultats

Des essais préliminaires ont déjà été réalisés avec le NTA. Avec de très faibles concentrations (rapport Nd/NTA = 32/1), des tendances similaires à celles observées avec le NTMP ont pu être observées, avec la formation de l'hydrate supérieur $Nd_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6, 12H_2O$ et l'apparition de particules sphériques (fig2). Cependant ces effets ne sont observés qu'à basse température ($T=5^\circ C$). Dans ces conditions l'hydrate supérieur, de morphologie sphérique apparaît en mélange avec la phase $Nd_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6, 4H_2O$, de morphologie baguettes. Des essais à plus forte concentration de NTA sont actuellement en cours.

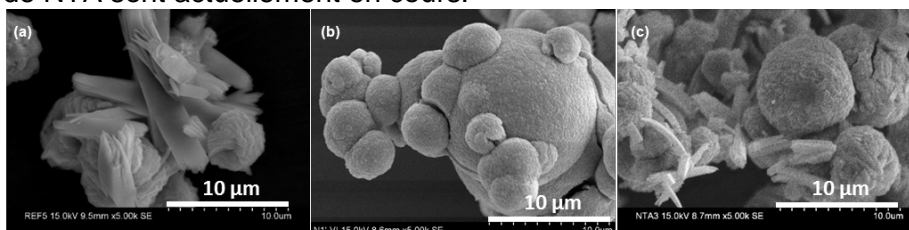


Fig 2 : Micrographie des oxalates de néodyme précipités (a) sans additif à 5°C (b) avec NTMP à température ambiante (c) avec NTA à 5°C

Références

- [1] L. De Almeida, S. Grandjean, N. Vigier, F. Patisson, Eur. J. Inorg. Chem. (2012) 4986
- [2] W. Ollendorff, F. Weigel, Inorgan. Nucl. Chem. Letters. 5 (1969) 263
- [3] Anne-Lise Vitart, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (2014)
- [4] D. Kustaryono, N. Kerbellec, G. Calvez, S. Freslon, C. Daignebonne, O. Guillou, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 775